

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.067.02 НА БАЗЕ  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и  
минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕРЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 02 марта 2017 г. № 02/5

о присуждении Чанышеву Артему Дамировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Диссертация «Экспериментальное исследование устойчивости и упругих свойств полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах» по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография», принята к защите 28 декабря 2016 г., протокол № 02/7 диссертационным советом Д 003.067.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, д. 3), Приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Чанышев Артем Дамирович, 1990 года рождения, В 2013 г. окончил магистратуру геолого-геофизического факультета НГУ по направлению «геология». В 2016 г. окончил очную аспирантуру геолого-геофизического факультета НГУ по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография». В настоящее время работает в лаборатории экспериментальной геохимии и петрологии мантии Земли НГУ в должности инженера.

Диссертация выполнена в лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений (№451) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Научный руководитель – доктор геолого-минералогических наук, **Литасов Константин Дмитриевич**, ведущий научный сотрудник лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Официальные оппоненты: 1) **Бобров Андрей Викторович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва); 2) **Сафонов Олег Геннадьевич**, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией литосферы Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (г. Москва), дали **положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация Федеральное государственное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук** в своем положительном заключении, подписанном заведующим лабораторией геохимии окружающей среды и физико-химического моделирования, доктором геолого-минералогических наук Чудненко К.В. и старшим научным сотрудником лаборатории геохимии окружающей среды и физико-химического моделирования кандидатом геолого-минералогических наук Бычинским В.А., указала, что представленная на рассмотрение диссертационная работа весьма актуальна, т.к. посвящена проблеме исследования углеводородных систем при высоких давлениях и температурах. Результаты исследования чрезвычайно важны для понимания широкого распространения полиароматических углеводородов в объектах земного и космического происхождения.

Соискатель А.Д. Чанышев имеет 26 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации - 20 научных работ объемом , из них опубликованы в рецензируемых научных изданиях – 6 работ.

*Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:*

1) Чанышев А.Д., Лихачева А.Ю., Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д. Сжимаемость, фазовые переходы и аморфизация коронена при давлении до 6 ГПа // Журнал структурной химии. 2016. – 57. – С. 1570-1573.

2) Chanyshev A.D, Litasov K.D., Shatskiy A.F, Furukawa Y., Ohtani E. Oligomerization and carbonization of polycyclic aromatic hydrocarbons at high pressure and temperature // Carbon. 2015. – 84. – P. 225–235.

3) Chanyshev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. In situ X-ray diffraction study of decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons at pressures of 7–15 GPa: Implication to fluids under the Earth's and planetary environments // Chemical geology. 2015. – 405. – P. 39–47.

4) Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Chanyshev A.D., Inerbaev T.M., Litasov K.D., Kilin. D.S. Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: In situ X-ray diffraction study and first principles calculations // The Journal of chemical physics. 2014. – 140. – P. 164508.

5) Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Е. Исследование полициклических ароматических углеводородов при давлениях 6-9 ГПа с помощью рентгеновской дифрактометрии и синхротронного излучения // Доклады академии наук. 2014. – 458. – С. 1–4

6) Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Фурукава, Й. Отани. Е. Условия стабильности полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах // Геохимия. 2014. – 9. – С. 1–6.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва (все положительные, из них 1 без замечаний) от: 1. В.В. Бражкина, академик РАН, директор (ИФВД РАН); 2. П.И. Дорогокупца,

д.г.-м.н., зав. лаб., Б.С. Данилова, к.г.-м.н., н.с. (ИЗК СО РАН); 2. З. А.А. Ширяева, д.х.н., в.н.с. (ИФХЭ РАН); 4. В.А. Давыдова, д.х.н., в.н.с. (ИФВД РАН). В отзывах отмечено, что полученные результаты вносят существенный вклад в понимании процессов образования полиароматических углеводородов в различных геодинамических и космических обстановках. На основании полученных в работе экспериментальных данных автором были определены параметры устойчивости, олигомеризации, сжимаемости и теплового расширения ПАУ при высоких давлениях и температурах. Изучение структурных особенностей и термоупругих свойств ПАУ позволило расширить имеющиеся представления о кристаллохимии молекулярных соединений, в основном базирующиеся на данных, полученных при атмосферном давлении и комнатной температуре. Исследование олигомеризации и полимеризации углеводородов при высоких давлениях и температурах необходимо для интерпретации широкого разнообразия ПАУ в земных и космических объектах. Основные выводы и выдвинутые защищаемые положения вполне убедительно обоснованы и базируются на обширном фактическом материале.

Основные замечания и предложения касаются вопросов интерпретации полученных результатов. Диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения ПАУ было предложено несколько модифицировать: кривые плавления антрацена, пирена и коронена оценить из  $dP/dT$  наклонов линий реакций ПАУ (кристалл) = ПАУ (ж. фаза) и ПАУ (ж. фаза) =  $nC + mH_2$  при известных энтропиях и объемах этих веществ (О.Г. Сафонов). Также было предложено вынести на эти диаграммы тройные точки (тв. фаза – ж. фаза – г. фаза) при низких давлениях ( $< 40$  бар) и границы разложения ПАУ следовало наносить в виде широких полос, поскольку температуры разложения органических соединений уже не являются однозначной физической характеристикой вещества, подобной температуре плавления ( $T_{пл}$ ), и существенным образом зависят от условий обработки (скорости нагрева, времени изотермической выдержки, степени гидростатичности сжатия) (В.А. Давыдов).

**Выбор официальных оппонентов обосновывается тем,** что Бобров А.В. и Сафонов О.Г. являются высококвалифицированными компетентными специалистами в области экспериментальной минералогии и петрологии. Оппоненты имеют ряд публикаций в соответствующей диссертации сфере исследования и способны объективно оценить данную работу.

**Выбор ведущей организации** (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН) обосновывается тем, что она имеет структурные подразделения (Лаборатория геохимии окружающей среды и физико-химического моделирования), хорошо известные своими достижениями в данной отрасли науки, направление научно-исследовательской деятельности которых полностью соответствует тематике рассматриваемой диссертации, и высококвалифицированные

специалисты, несомненно, способны определить и аргументировано обосновать научную и практическую ценность данной диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: определены** РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения (полимеризации) ПАУ: нафталина, антрацена, пирена в интервале давлений 1,5-8,0 ГПа и коронена в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа при температурах 300-973 К. **Определены** параметры сжимаемости коронена в интервале давлений 0,9-8,1 ГПа,  $K_0 = 13,0(3)$  ГПа,  $K_0' = 7$  при 300 К, определены значения коэффициентов теплового расширения для нафталина, антрацена и коронена  $\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в интервале давлений 1,3 – 7,5 ГПа при температурах 473-873 К. **Получены** параметры олигомеризации ПАУ при давлениях 3,5, 7,0 и 16,0 ГПа при температурах 300, 500, 773, 873 К. **Определены** кривые олигомеризации коронена в интервале давлений 3,5 – 16 ГПа и температур 300-873 К. **Установлена** модель образования олигомеров ПАУ при высоких давлениях и температурах. Продукты разложения ПАУ **были идентифицированы** как аморфизованный или кристаллический графит при давлениях 1,5-8 ГПа и температурах 873-973 К и как нанокристаллический алмаз с находящимися в межзерновом пространстве молекулами транс-полиацетилена при давлении 15,5 ГПа и температуре 1473 К. **Определена** зависимость степени аморфизации образующегося графита от давления в интервале 1,5-8 ГПа: при низких давлениях (1,5-4 ГПа) образуются микрокристаллический и нанокристаллический графит, при более высоких давлениях (7-8 ГПа) образуется аморфизованный графит.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказаны следующие положения:**

1) Максимальные температуры устойчивости ПАУ, установленные методом рентгеновской дифрактометрии *in situ* в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа, не превышают 973 К, что существенно ниже РТ-области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов.

2) Исследование сжимаемости ПАУ показало, что модуль всестороннего сжатия увеличивается с количеством бензольных колец. Нафталин, антрацен и коронен обладают низкими коэффициентами теплового расширения при давлениях 1,3-7,5 ГПа и температурах 473-873 К ( $\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), сопоставимыми с коэффициентами теплового расширения породообразующих минералов мантии Земли.

3) При давлениях 3,5 и 7,0 ГПа ПАУ олигомеризуются при температурах 500-873 К за счет последовательного дегидрирования и формирования единичной связи углерод-углерод двух соседних олигомеров. При более высоких давлениях (16,0 ГПа) образование димеров ПАУ происходит при комнатной температуре. Установленные РТ параметры определяют

возможность формирования олигомеров ПАУ в условиях низкотемпературного регионального метаморфизма, связанного с зонами субдукции.

**Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс** методик по проведению экспериментов при высоких Р-Т параметрах, а также современных методов исследования вещества, включая электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света и МАЛДИ. **Изложенные и обоснованные** в виде защищаемых положений новые данные в диссертационной работе и их интерпретация вносят существенный вклад в исследования особенностей генезиса полиароматических углеводородов в земных и космических объектах. В частности, **определены** РТ параметры области стабильности и олигомеризации ПАУ, диагностированы продукты разложения. На основании этих результатов была **предложена** модель образования ПАУ в надсубдукционных областях и в углистых хондритах.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что** полученные результаты могут послужить для создания основ экспериментального исследования физико-химических процессов возникновения и эволюции комических тел. Определенные термоупругие параметры ПАУ при высоких давлениях и температурах могут быть включены в физико-химические справочники.

#### **Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

Результаты работы базируются на большом экспериментальном материале (более 50 экспериментов), полученном при высоких температурах и давлениях с использованием многопуансонных гидравлических аппаратов высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями. Эксперименты были выполнены как в лабораториях ИГМ СО РАН (Новосибирск), университета Тохоку (Япония) и университета Окаяма (Япония), так и на ускорительном комплексе SPring-8 (Япония) и в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН (Новосибирск). Данные о составе закалочных фаз были получены с использованием метода МАЛДИ и рентгеноспектрального микроанализа (микронзонд) в университете Тохоку (Япония), а также спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман) в ИГМ СО РАН (Новосибирск). Результаты исследований апробированы на российских и зарубежных конференциях и семинарах, а также опубликованы в высокорейтинговых журналах.

**Теория построена** на основе анализа результатов экспериментов при высоких Р-Т параметрах, нацеленных на исследование поведения полиароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах. **Идеи диссертации базируются** на моделях формирования глубинного флюида, обогащенного тяжелыми углеводородами (Зубков, 2000; 2001; Чекалюк, 1967; Kenney et al., 2002; Spanu et al., 2011), а также на модели импактного образования ПАУ (Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005).

**Установлена согласованность результатов** исследования соискателя с данными литературных источников по параметрам устойчивости и олигомеризации ПАУ до 16 ГПа (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Akella and Kennedy, 1970; Davydov et al., 2004; Jennings et al., 2010; Johns et al., 1962; Kinney and DelBel, 1954; Lide and Haynes, 2009; Mochida et al., 1981; Scaroni et al., 1991; Sokol et al., 2001; Shinozaki et al., 2014; Talyzin et al., 2011; Zhao et al., 2013), а также по термоупругим свойствам (Ciabini et al., 2005; Likhacheva et al., 2014; Oehzelt et al., 2003; Oehzelt et al., 2006; Zhuravlev et al., 2012).

**Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии** в планировании и проведении в период с 2011 по 2016 гг. экспериментов с использованием многопуансонных гидравлических прессов и ячеек с алмазными наковальнями, а также самостоятельном проведении аналитических работ закалочных продуктов опытов. Постановка задач, формулировка защищаемых положений, научной новизны и практической значимости сделаны лично автором.

На заседании 02 марта 2017 года диссертационный совет принял решение присудить Чанышеву Артему Дамировичу ученую степень кандидата геолого-минералогических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности 25.00.05, учувствовавших в заседании, из них 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 1

Председатель диссертационного совета

Н.В. Соболев

Ученый секретарь диссертационного совета

О.Л. Гаськова

06 марта 2017 г.

